

MICROFIBROUS CELLULOSE AND ITS MANUFACTURE

Patent number: JP56100801
Publication date: 1981-08-13
Inventor: ARUBIN FURANKU TAABAKU; FURETSUDO UIRIAMU SUNAIDAA; KAREN ROOBAA SANDOBAAGU
Applicant: ITT
Classification:
- international: C08B15/00
- european:
Application number: JP19800189393 19801226
Priority number(s): US19790107446 19791226

[View INPADOC patent family](#)

Also Published : JP61215601 (A);GB2066145 (A);FR2472628 (A1);DE3047351 (A1);IT1194822 (B)

Abstract not available for JP56100801

Abstract of corresponding document: **GB2066145**

Microfibrillated cellulose is produced by passing a liquid suspension of cellulose through a small diameter orifice in which the suspension is subjected to a pressure drop of at least 3000 psig and a high velocity shearing action followed by a high velocity decelerating impact, and repeating the passage of said suspension through the orifice until the cellulose suspension becomes a substantially stable suspension. The process converts the cellulose into microfibrillated cellulose without substantial chemical change of the cellulose starting material.

Claims of corresponding document: **GB2066145**

CLAIMS

1. A process for preparing microfibrillated cellulose comprising passing a liquid suspension of fibrous cellulose through an orifice in which the suspension is subjected to a pressure drop of at least 3000 psi and a high velocity shearing action followed by a high velocity decelerating impact, and repeating the passage of said suspension through the orifice until said cellulose suspension becomes a substantially stable suspension.
2. A process as claimed in Claim 1, in which the liquid suspension is passed through a high pressure homogenizer.
3. A process as claimed in Claim 1 or 2, in which the liquid suspension is heated to at least 50°C prior to passage through the orifice.
4. A process as claimed in Claim 3, in which the liquid suspension is heated to at least 80°C.



⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭56—100801

⑤ Int. Cl.³
C 08 B 15/00

識別記号

庁内整理番号
6755—4C

⑬ 公開 昭和56年(1981)8月13日
発明の数 2
審査請求 有

(全12頁)

⑭ 微小繊維状セルローズおよびその製造方法

⑯ 特 願 昭55—189393
⑰ 出 願 昭55(1980)12月26日
優先権主張 ⑱ 1979年12月26日 ⑲ 米国(US)
⑳ 107446
㉑ 発 明 者 アルビン・フランク・ターバク
アメリカ合衆国ニュージャージー
州コンベント・ステーション
・フェアフィールド・ドライ
ブ7
㉒ 発 明 者 フレッド・ウィリアム・スナイ
ダー
アメリカ合衆国ニュージャージー

一州ホワートン・パイン・スト
リート35
㉓ 発 明 者 カレン・ローバー・サンドバー
グ
アメリカ合衆国ワシントン州シ
エルトン・オリンピック・ハイ
ウェイ・サウス(番地無し)
㉔ 出 願 人 アイティーティー・インダスト
リーズ・インコーポレーテッド
アメリカ合衆国ニューヨーク州
10022 ニューヨーク・パーク・
アヴェニュー320
㉕ 代 理 人 弁理士 鈴江武彦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

微小繊維状セルローズおよびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 水保持力値が280%以上であり、0.5重量%の懸濁液を水中に60分間放置した後の安定量が60%以上であり、且つ60℃の1モル塩酸中での加水分解による劣化増加率がC8F₅に粉砕されたセルローズの少くとも2倍の値を有してなることを特徴とする微小繊維状セルローズ。

(2) 繊維状セルローズの懸濁液を小径オリフィスを通して、その懸濁液に少くとも3000 psiの圧力差で高速度を与え、次にこれを衝突させて急速に減速させることにより切断作用を行なわせる工程と、

前記工程を繰返して前記セルローズの懸濁液が実質的に安定な懸濁液となるようにする工程と、

からなり、これらの工程により前記セルロー

ズの出発材料に実質的な化学変化を起させないで前記セルローズを微小繊維状セルローズに変換することを特徴とする微小繊維状セルローズの製造方法。

(3) 前記特許請求の範囲第(2)項記載のものにおいて前記懸濁液を高圧力の下で均質化装置を通過させるようにしてなることを特徴とする前記特許請求の範囲第(2)項記載の微小繊維状セルローズの製造方法。

(4) 前記特許請求の範囲第(2)項記載のものにおいて前記懸濁液を前記オリフィスを通してなる前に少くとも50℃に加熱するようにしてなることを特徴とする前記特許請求の範囲第(2)項記載の微小繊維状セルローズの製造方法。

(5) 前記特許請求の範囲第(2)項記載のものにおいて前記懸濁液を前記オリフィスを通してなる前に少くとも80℃に加熱するようにしてなることを特徴とする前記特許請求の範囲第(2)項記載の微小繊維状セルローズの製造方法。

(6) 前記特許請求の範囲第(2)項記載のものに

において前記懸濁液を少くとも5000 psiの圧力差で作動させるようにしてなることを特徴とする前記特許請求の範囲第(2)項記載の微小繊維状セルローズの製造方法。

(7) 前記特許請求の範囲第(2)項記載のものにおいて前記懸濁液は10重量%以下のセルローズを含有するようにしてなることを特徴とする前記特許請求の範囲第(2)項記載の微小繊維状セルローズの製造方法。

(8) 前記特許請求の範囲第(2)項記載のものにおいて前記懸濁液は4~7重量%のセルローズを含有するようにしてなることを特徴とする前記特許請求の範囲第(2)項記載の微小繊維状セルローズの製造方法。

(9) 前記特許請求の範囲第(2)項記載のものにおいて前記懸濁液は水を用いた懸濁液からなるようにしてなることを特徴とする前記特許請求の範囲第(2)項記載の微小繊維状セルローズの製造方法。

(10) 前記特許請求の範囲第(2)項記載のものに

3

有する微小セルローズが得られることも知られている。セルローズ誘導体の場合にはこれを液体媒質中で粉碎することも従来例に記載されている。ボールミルを用いて音波で粉碎することにより重微小粒子のセルローズを作る方法も知られている。このような微粉化セルローズは食物用の低カロリー添加剤として用いられ、又は調合薬の調合媒体として用いられている。これらのセルローズはさらに美容乃至化粧品産業面で調合剤や、展延剤その他の媒体として広く用いられている。

微粉化セルローズは一般のパルプ、繊維板、および紙パルプの製造方法において用いられている通常の方法でも作ることができる。しかしながら一般的にこれらの従来の方法ではセルローズのパルプを作るために付加的な化学処理を必要とする。例えば酸による加水分解やマーセル法による加工が必要となり、これらの処理により、生成されたセルローズパルプを化学的に変質させたり又は品質を低下させたりすること

5

において前記懸濁液は有機媒体を用いた懸濁液からなるようにしてなることを特徴とする前記特許請求の範囲第(2)項記載の微小繊維状セルローズの製造方法。

(11) 前記特許請求の範囲第(2)項記載のものにおいて前記切断作用は直角方向の切断作用となるようにしてなることを特徴とする前記特許請求の範囲第(2)項記載の微小繊維状セルローズの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は微小繊維状セルローズおよびその製造方法に関する。

パルプ繊維を打砕いて表面積の大きい微小寸法の粒子を有する繊維を作ることとは従来からよく知られている。数10ミクロンの直径を有するセルローズを作るために各種形式のボールミルが用いられる。実験の結果ボールミルによる粉碎工程でセルローズの化学的結合が破られることがわかった。水中でセルローズを加圧して粉碎することにより1ミクロン以下の粒子径を

4

となる。

製紙産業においては紙の生成前に繊維に加えられる微粉碎工程の回数が紙の強さに直接影響を与えることがよく知られている。しかしながら、製紙工場において行なわれる粉碎工程は微量の繊維化工程のために大量のエネルギーを消費することとなるので余り有効な工程とはならないものである。

微小繊維状セルローズの如き特殊のセルローズは従来から知られている。微小繊維状セルローズにおいては無定形のセルローズは除去又は溶解されて数10ミクロンの大きさの微小体だけが残るようになされている。微小繊維状セルローズの製造に際してはセルローズの大部分を微塵して微小生成物を生成させる必要があるので極めて不経済となる。即ち、無定形繊維の大部分が除去乃至微塵されて滑らかな性質を有する微小繊維だけが残るようになされているものである。

本発明は以上の事情に鑑みてなされたもので、

6

その発明の目的とするところは従来のセルローズと異なる特性を有する新規の微小繊維状セルローズを提供するにある。

さらに本発明の目的とするところは極めて大きな表面積を有し、その包容性乃至吸収特性が大きく改善され、且つその反応性および結合力が大きく改善された微小繊維状セルローズを提供するにある。

さらに本発明の目的とするところはセルローズ出発材料の実質的な化学変化又は変質を起さないで生成し得る微小繊維状セルローズを提供するにある。

さらにまた本発明の目的とするところは、従来のものと異なる各種の特性および用途を有する微小繊維状セルローズを製造する方法を提供するにある。

本発明によれば水保持力値が280%以上であり、0.5重量%の懸濁液を水中に60分間放置した後の安定量が60%以上であり、且つ60℃の1モル塩酸中での加水分解による劣化

7

いられる高圧用の均質化装置である。この装置においては低粘性懸濁液にエネルギーを加えて狭い場所から高速で流出させるようになされている。この装置の心臓部は高圧ポンプの放出端に装着されている均質化装置の弁装置と弁座装置である。第1図には代表的な弁装置が図示されている。第1図において内側に弁座2を有する弁装置1に懸濁液を矢印で示す如く流入させる。この流入場所では懸濁液は高圧下にあるが低速の状態でいる。この液が弁1と弁座2間の狭い間隙に形成された小径オリフィス3中に進入するにつれ圧力の作用によりその速度が700ft/秒まで急速に増加される。オリフィス3の入口側と出口側との間で圧力降下が生ずる。懸濁液が弁1と弁座2の間から出てくる時にオリフィス3を取囲んでいる嵌込リング5に突き当たり、その高速度が減速されることとなる。オリフィス3の大きさは所望の切断作用を行え得るような小径のものでなければならぬが、この直径は繊維の直径より大となるようにしなければ

9

増加率がCSF 5に粉碎されたセルローズの少くとも2倍の値を有してなることを特徴とする微小繊維状セルローズが得られる。

さらに本発明によれば繊維状セルローズの懸濁液を小径オリフィスを通させて、その懸濁液に少くとも3000 psiの圧力差で高速度を与え、次にこれを衝突させて急速に減速させることにより切断作用を行なわせる工程と、

前記工程を繰返して前記セルローズの懸濁液が実質的に安定な懸濁液となるようにする工程と、

からなり、これらの工程により前記セルローズの出発材料に実質的な化学変化を起させないで前記セルローズを微小繊維状セルローズに変換することを特徴とする微小繊維状セルローズの製造方法が得られる。

以下本発明の実施例を添付図面を参照して詳細に説明する。

本発明の実施に特に好適な装置は市場で入手可能なエマルジョンおよび分散体を作るのに用

8

ばならない。この直径は通常は $1/64 \sim 1/4$ 位のものが用いられる。この種の均質化装置とその作用については従来各種の文献から周知のものであり例えばChemical Engineering, May 13, 1974中の第86頁〜第92頁にも記載されているのでその詳細な説明は省略する。

第3図〜第5図には未処理パルプと本発明による微小繊維状生成物の500倍の電子顕微鏡写真が示されている。第3図〜第5図に示されているパルプはつがの木の亜硫酸パルプである。第3図に示されている未処理パルプは実質的に平滑で且つ偏平な円筒形をなし、さらによじれたり屈曲したりしている。第4図に示されている繊維は均質化装置を5回通過させた後のもので、パルプが引き裂かれて多数の微小繊維成分に分かれている。第5図に示されているものは均質化装置を20回通過させた後のもので、繊維の特性がなくなっている。即ち薄板状が爆発的に切り裂かれて微小繊維となっている。

本発明による微小繊維状セルローズ生成物は

10

従来のセルローズ生成物と異なる多くの独特の特性をもっている。この生成物は処理工程で化学的に変質したりすることなく、且つその重合度は実質的に変化することもない。さらにこの生成物は従来のセルローズ生成物より高品質の繊維状セルローズである。さらにまたこの繊維状セルローズは何回か微細化工程を繰り返すことにより水中又は有機溶媒中でゲル化を呈する。このゲル化の特性はセルローズ懸濁液の濃度が急速に高められてより高い粘性密度となる処理工程における臨界点となることである。その後の懸濁液は相当長期間の貯蔵後でも実質的に安定状態となる。この懸濁液の実質的な安定状態とはこれを水中に0.5%希釈して1時間放置した後に、元の量の少くとも60%が保持されること即ち含有される清浄水が40%以下であることを意味する。通常はこの懸濁液は少くとも元の量の80%が保持される。このような安定状態の懸濁液はでん粉ではよく知られているが、本発明者の知る限りではセルローズに関

11

又は必要に応じてこれを切断したりして得られる通常の繊維長のパルプである。パルプは化学的又は機械的にパルプ化する従来公知の技術を用いて作られる。さらに溶液としてはどんな溶液を用いてもよいが、その処理工程で化学的に不活性であり、且つセルローズの担体となり得るような流動性を呈するものであることが必要である。溶液としては水の他にジメチルスルファオキサイド、グリセリンおよび低級アルコールの如き有機溶液が用いられる。懸濁液中のセルローズの割合は特に均質化装置の大きさ又はセルローズを微小繊維化するために用いられる装置の大きさにより変化する。大寸法又は商用ベースの寸法の均質化装置ではセルローズをより多く含有している懸濁液が用いられる。さらに出発材料のセルローズの粒子が小さい程又はその繊維長が短い程セルローズの濃度を濃くして用いることができる。通常の懸濁液は重量比で約10%以下のセルローズを含有しているが、商業ベースでは約4~7%の範囲のセルローズ

13

しては未だ観察されたことがなかった。本発明による微小繊維状セルローズは従来の本発明のものに最も近いセルローズ生成物よりも相当多く水を保持し得る性能を持っている。水の保持能力は重量比でセルローズの280%以上であり、さらに300%以上にも達する。セルローズの加水分解により生ずる品質低下はよく打砕かれたセルローズパルプの少くとも2倍である。上記の本発明によるセルローズと従来のセルローズとの比較においては元のセルローズが実質的に同様なパルプ製造技術により製造されたもの同士を比較したものである。この生成物は前記のような特性を持っているので広範囲に亘る各種の用途に適用し得るものである。例えばその用途としては紙製品に用いたり、不織布の強さを強くするのににも用いられる。

本発明の実施に際してはセルローズパルプ又はその他の更生しないセルローズ繊維を溶液中に添加してセルローズの懸濁液を作る。好適なセルローズ源は堅木又は軟木をパルプ化したり

12

を含有させることが望ましい。

前記懸濁液又はスラリーを均質化装置に導入して少くとも3,000psi(ポンド/平方インチ)(20,670キロボスカ)、好ましくは5,000~8,000psi(34,450kPa~55,120kPa)の圧力を加える。その後このスラリーを均質化装置を何回も通過させて実質的に安定のセルローズの懸濁液を生成させる。スラリーの温度はスラリーが均質化装置内を通過するにつれて上昇する。圧力の降下と温度上昇の相互作用が本発明による微小繊維状セルローズを生成させるのに必要であると考えられる。均質化装置を通過させる回数を少なくするためには、セルローズのスラリーを均質化装置に最初に導入する前に、予めスラリーを少くとも50℃の温度又は少くとも80℃以上を可とする温度まで加熱すればよい。約3,000psi以下の圧力ではいくらか加熱したり又は通過回数を繰り返えしたりしても安定な懸濁液は生成されない。

以下に本発明の具体的な実施例について説明

14

する。特に記載しない限りこれらの実施例中のすべての割合およびパーセントはすべて重量比で示している。

実施例 1

予め加水分解されかつ0.125インチのスクリーンを通過し得るように切断されたクラフトパルプを用いて、約3ガロンの水中に2%のセルローズスラリーを作った。このスラリーを4つに分けてその各を別々に処理した。これらのスラリーの最初の温度をそれぞれ25℃(室温)、60℃、75℃および85℃とした。これらのスラリーをManton-Gaulin(商標)均質化装置を用いて8,000 psiの圧力で連続的に2回以上通過させて安定懸濁液即ちゲル化された液を作った。

室温のスラリーの場合には安定懸濁液を作るのに均質化装置を11回通過させる必要があった。そして7回通過後には温度が70℃に上昇し、且つ11回通過後には温度が95℃であった。最初の温度が85℃であるスラリーは2回

15

温度の下で均質化装置を前回のものと同一回数通過させると前回と同様なゲル化状態を生ずることがわかった。

実施例 4

本発明による微小繊維状セルローズと微小晶質セルローズおよび微粉砕パルプとを比較するための一連の実験を行なった。微小晶質セルローズとしては市販のAvicel PH-105(商標)を用いた。微粉砕パルプとしては標準PFIミルで粉砕したパルプを用いた。(PFIミルはPapiindustriels Forsknings Institute: ノルウェーのパルプと紙の研究所で開発された機械でPFIミルとして世界的に周知のものである)。第1表には前記各試料の一連の実験結果の水保持力値が示されている。セルローズ材料の水保持力は遠心力によりその表面に付着している水の大部分を除去した時に水を保持する能力の目安となるものである。従ってその水保持力の測定は繊維中に保持されている水の量を測定するものであり、水による繊維の膨張度を表

17

の通過後に所望の終了点まで達した。その最終温度は95℃であった。

これらの実験から微小繊維状セルローズの量産に当っては均質化装置を通過させる回数を増すことより予め反応系を加熱することの方が経済的であることがわかった。

実施例 2

処理工程に対する可塑剤の効用を試みるためにスラリーの全量の20%のグリセリンをスラリーに添加して実施例1の場合と同様な実験を行なった。グリセリンはゲル化生成条件を低下させることはなかった。即ち前回のものと同じ押圧力と温度の下で均質化装置を前回のものと同じ回数通過させると前回のものと同様なゲル化状態を生ずることがわかった。

実施例 3

担体溶液として水の代りに有機溶液即ちジメチルスルファオキシドを用いて実施例1の場合と同様な実験を行なった。この場合にもゲル化には変化が全くなく、前回と同一の押圧力と

16

わずものである。第1表の水保持力値は原セルローズの重量に対する水の重量パーセントを示すものである。第1表にはさらに比較のために微小繊維状パルプおよび粉砕パルプの生成用に用いられる予め加水分解されたクラフトパルプの水保持力値も示されている。繊維状パルプは8,000 psiの加圧により作られたものである。CSF 数(Canadian Standard Freeness)は繊維中の水がスクリーンを介してスラリーから流出する速さの目安(秒単位)を表わす。この測定はTappi Bulletin T 227 M-58(1943年5月発行、1958年8月改訂)に基づくものである。CSF 182は極微小に粉砕したパルプの場合で、CSF 749は未粉砕のパルプの場合である。

この水保持力の実験はセルローズ懸濁液の試料を底部に開孔のあるカップに入れて水が出るようにし、これを3600 rpm(試料に1000倍の重力を加える)の回転で10分間に亘って遠心力を加え、その後これを取り出してセルローズ

18

試料の重さを測定するようにして行なった。その後この試料を105℃の炉中で少くとも4時間に亘って乾燥させて再びその重さを測定した。水保持力値は遠心力を与えた後の湿気のある試料の重さから炉中で乾燥させた試料の重さを減算し、これを炉中で乾燥させた試料の重さで除算し、これに100を乗算して得られたものである。

第 1 表		
試料番号	セルローズ	水保持力値(%)
1	未処理パルプ	57
2	微小品質セルローズ	112
	粉砕パルプ	
3	CSF 749	57
4	CSF 500	77
5	CSF 385	84
6	CSF 182	104
	微小繊維状パルプ	
7	未加熱で8回通過させたもの	331
8	予め75℃に加熱して4回通過させたもの	385

19

第 2 表			
試料番号	均質化装置の通過回数	最終スラリー温度(℃)	安定量(%)
1	1	50	10 (10分後)
2	1(予め75℃に加熱)	86	38
3	3	68	42
4	5	77	98
5	8	100	100
6	4(予め75℃に加熱)	100	100

第2表において試料番号1の試料は特に繊維状化が少ないので僅か10分間の放置後に安定量が10%になった。試料2および3は未だ繊維化が充分に行なわれていないので、1時間の放置後の安定量が42%以下となった。

実施例5

それぞれ異なるパルプ化処理で作られるパルプの種類による影響を比較するために、亜硫酸パルプ、クラフトパルプおよび予め加水分解されたクラフトパルプを用意し、これらのものの

21

実施例5

本発明による微小繊維状セルローズの一つの重要な特性は実質的に安定な懸濁液を形成し得ることにある。微小繊維状セルローズの懸濁液の安定率を調べるために一連の実験を行なった。微小繊維状セルローズを予め加水分解したクラフトパルプを0.125吋の大きさに切断して作った。2%のパルプスラリー水を最初の温度が室温と予め加熱したものとを用意して、これを実施例1の場合と同様に8000psiの圧力で1～8回に亘り均質化装置を通過させた。その後この微小繊維状セルローズの懸濁液を水で希釈して微小繊維状セルローズの0.5%分散の分散液を作った。懸濁液の安定性は周囲温度下に1時間放置した後沈殿しないで残っている容量の元の容量に対する割合を安定量として測定することにより求めた。均質化装置を通過させる前の未処理のセルローズパルプは大部分が直ちに沈殿してしまい懸濁液が生成されなかった。その他の実験結果は第2表に示す通りである。

20

水保持力値について比較した。これらの各試料を初期の8000psiの圧力と室温で均質化装置を1～8回通過させて作った。その結果は第3表に示す通りである。

第 3 表			
試料番号	パルプの種類	通過回数	水保持力
1	亜硫酸	0	60
2	"	5	340
3	"	8	397
4	クラフト	0	100
5	"	5	395
6	予め加水分解したクラフト	0	60
7	"	5	310
8	"	8	330

第3表に示す如くパルプの種類により差があるが、何れの場合も均質化装置を5～8回通過させることにより水保持力が著しく増加することが明らかである。

実施例7

22

標準形の紙粉砕機により粉砕して作った各種粉砕度の粉砕パルプと本発明による微小繊維状セルローズとの水保持力値を比較するために一連の実験を行なった。各種のパルプを最大限の微粉化が得られるまで標準形PFI粉砕器で粉砕して各種のCSF(実施例4参照)の微粉砕パルプを作った。各種のCSFレベルのものについてその水保持力を測定した。その結果を第4表に示す。

第 4 表

試料番号	パルプの種類	CSF	水保持力(%)
1	重流酸	625	170
2	"	470	210
3	"	235	220
4	"	50	265
5	クラフト	580	165
6	"	380	185
7	"	215	190
8	"	50	195
9	予め加水分解したクラフト	540	165
10	"	315	195
11	"	100	220
12	"	50	245

23

行なった。試験したパルプはすべて予め加水分解したクラフトパルプであった。微小繊維状セルローズを初期圧力8000PSIの圧力で均質化装置を通過させた。第5表は各パルプを表に示したcuvane濃度で且つ25℃の温度で希釈cuvane試験を行った時のパルプに対する残留物のパーセントを示している。

第 5 表

残 留 物 (4)

cuvane濃度 (g/ml)	粉砕パルプCSF				微小繊維状パルプ 通過回数		
	535	309	89	60	1	5	8
12	982	982	955	882	79.1	69.1	
14	927	863	79.1	773	682	41.8	30.0
16					336	19.1	11.8
17					9.1	72	54

第5表から粉砕パルプは微小繊維状パルプと比較して残留物が著しく多く、且つ溶解される量が遙かに少ないことがわかる。この試験結果によりパルプが主として本発明により均質化され

25

第4表から従来の微粉砕パルプの製造法では遠端なレベルまで粉砕したとしても本発明による微小繊維状セルローズと似たような生成物が得られないことがわかる。さらにこれらの微粉砕パルプは他の重要な点即ち次の実施例に示すような化学反応性において本発明による微小繊維状セルローズと異なるものである。

実施例8

セルローズの包容性の測定は「cuvane residue」試験(溶解による残留物試験)として知られている試験により測定される。1モル濃度のcuvane又は第2銅エチレンジアミン(Cuprioethylenediamine)はコットン又は未粉砕パルプの何れをも残留物を残さずすべてセルローズを溶解する。cuvaneの濃度が低下するにつれてその溶解性が悪くなって残留物の割合が増加する。希釈したcuvaneを用いて各種のCSFの微粉砕パルプ(実施例7におけるPFIミルを用いて各種のCSFに微粉砕したもの)と本発明による微小繊維状セルローズとの試験を

24

るか否かによりその包容性が変化することがわかる。この実施例における各種パルプ試料の光学顕微鏡写真は普通の粉砕パルプと比較して均質化されたパルプはより一層目の粗い構造(多孔性構造)を有していることを示している。

本発明による微小繊維状セルローズは均質化装置から実質的に安定な懸濁液として流出する。前記の例に示されたものはこのような微小繊維状セルローズの懸濁液についての試験と一致するものである。微小繊維状セルローズを乾燥させるとその特性が変ると共にさらにコスト高となる。従って微小繊維状セルローズを使用する場合には水又は有機溶媒中の懸濁液として未乾燥の状態で使用することが望ましい。しかしながらある場合には乾燥した微小繊維状セルローズを用いることが望ましいこともある。次の実施例は微小繊維状セルローズの製造方法と、その方法により製造した製品の乾燥および試験を示している。

実施例9

26

パルプ化後に乾燥処理されてない湿気のある亜硫酸パルプ(370gの湿重量=100g乾燥重量)を回転ミキサーを用いて10%の非イオン化水中に分散させた。このスラリーを8000psi, 40℃以下でそれぞれ5回、10回および20回均質化装置を通過させた。得られた各スラリーを冷凍乾燥させた。微小繊維状セルローズの反応性を調べるために希釈 *cumene* に対する溶解性を測り、その結果を原材料パルプおよび0.125時のスクリーンの大きさに切断した原材料パルプの溶解性と比較した。*cumene* 溶解性試験を定温シェーカー浴を用いて25℃の0.125Nの *cumene* で行なった。希釈 *cumene* 試験された微小繊維状セルローズと各試料との残留物のパーセントは次表に示す通りである。

27

が示されている。

実施例10

パルプ化処理後に乾燥処理を行っていない1%の固形の亜硫酸パルプのスラリー水を用意した。このスラリーを8000psi, 20℃および90℃の温度で1~20回均質化装置を通過させて均質化した。これにより得られたスラリーを次に冷凍乾燥させてその *cumene* 固有粘性を調べた。その結果は第7表に示す通りである。

第 7 表

試料番号	均質化の温度(℃)	通過回数	<i>cumene</i> 固有粘性(dL/g)
1	20	0	8.83
2	20	1	8.81
3	20	5	8.46
4	20	10	8.15
5	20	20	7.55
6	90	0	8.66
7	90	1	8.65
8	90	5	8.30
9	90	10	7.86
10	90	20	7.10

29

第 6 表

試料番号	セルローズの処理	セルローズの残留物(%)
1	未処理パルプ	71.0
2	未処理パルプ (0.125スクリーンの大きさに切断)	52.4
3	微小繊維状(5回通過)	33.1
4	" (10回通過)	14.9
5	" (20回通過)	5.7

セルローズの如き長鎖化合物の固有粘性(Intrinsic Viscosity)はその長鎖化合物の平均重合度按比例する粘性係数で示される。第2鋼エチレンジアミン溶液中のセルローズの固有粘性は *cumene* 固有粘性として知られている。これは溶媒の見かけ上の粘性の増加を測定することにより得られる。即ち0.5%の濃度に溶解されたセルローズを外挿法を行なって粘性濃度係数をゼロ濃度にすることにより得られる。次の実施例には一連のパルプ試料の均質化前と均質化後における *cumene* 固有粘性を比較したもの

28

第7表からは *cumene* 固有粘性の測定ではセルローズが均質化処理を受けると実質的に化学変化を生じないことがわかる。

本発明による微小繊維状セルローズのさらに他の特徴はPFIミルにより微粉砕された材料と比較して酸を用いる場合の加水分解速度が異なることである。次の実施例は微小繊維状セルローズとPFIミルにより粉砕されたパルプとの酸による加水分解の相対速度である。

実施例1-1

予め加水分解されたクラフトパルプを水を粉砕媒体に用いて標準PFIミル中で粉砕した。10,000回転で粉砕処理しCSFを5.0%とした。この粉砕は実際の製紙工場における製紙工程に必要な粉砕より遙かに高い粉砕であり、PFI装置の限界状態に近くなるものである。

媒体に水を用いるManton-Gaulin均質化装置を用い、予め加水分解されたクラフトパルプを8000psiの圧力で100℃の下にて9回通過させた。これらの試料の酸加水分解を1モル

30

HC₂中で60℃にて各1, 2, 3および5時間行なった。各時間の終りに加水分解を中止し、得られた材料をアセトンに入れ替えて室温にて一晚中真空乾燥させた。劣化増加率を計算するためにcucuo固有粘性測定を行なった。劣化増加は加水分解中に破壊されたボンド数と直接の関係がある。ボンドの破壊率はセルローズの目の粗い構造即ち包容性の目途となる。本実施例の微小繊維状セルローズと微粉砕パルプとの劣化増加率の比較データが第2図の2本の実線により示されている。図示の如く微小繊維状セルローズの場合は約3.5倍である。

実施例12

粉砕媒体としてグリセリンを用いるPFIミル中で予め加水分解されたクラフトパルプを粉砕した。5000回転で粉砕してCSF13.7 μ を得た。グリセリンを媒体として予め加水分解されたクラフトパルプを実施例11の場合と同様に均質化し、酸の水溶液中での加水分解速度を比較した。酸による加水分解により生ずる劣

31

セルローズの化学的および物理的包容性はセルラーゼ(繊維素分解酵素)との反応即ちセルローズの加水分解によりグルコース(ぶどう糖)を生成させる反応により測定できる。従って微小繊維状セルローズと他のいくつかの微粉砕セルローズとのセルラーゼの作用に対する包容性を比較するための実験を行なった。この実験では晶質、無定形および化学的に誘導されるセルローズをグリコースに変換し得る(又は誘導体からグリコースに変換する)Triboderm

Viride 酵素、セルラーゼ化合物を用いて行なった。この系は少くとも3つの酵素成分からなる酵素重合体であって、各成分は全工程の間にその各固有の役割を演ずるようになされている。

実施例14

パルプ化後に乾燥していない1%の亜硫酸パルプのスラリーを5%の非イオン化水中に懸濁された50 μ のパルプから作った。このスラリーを8000psiの圧力と20℃の温度で10回均質化装置を通過させて均質化した。

33

化増加率はそれぞれグリセリン媒体中にて生成した均質化したパルプと粉砕パルプとを比較して前者の方が3.2倍も大きいことがわかった。これらの各パルプに対する劣化増加率は第2図に2本の鎖線で示されている。

実施例13

プロピリングリコールを粉砕媒体として使用するPFIミルにて予め加水分解されたクラフトパルプを粉砕した。10,000回転で粉砕してCSF12.9 μ を得た。予め加水分解されたクラフトパルプをさらに8000psiの圧力の下でプロピリングリコール中で均質化した。加水分解速度の比較は第2図の2本の点線で示されている。この場合にも加水分解による劣化増加率は均質化されたパルプの方が微粉砕パルプの2.1倍であった。

従ってこれらの何れの場合からも、均質化処理されたパルプはPFIミルで最高に粉砕されたパルプと比較してより大きな目の粗さ乃至包容性を有することがわかる。

32

冷凍乾燥された微小繊維状セルローズの試料のセルラーゼ反応の実験を行なった。さらに比較のためにAvicel 微小晶質セルローズ、Solka-Floc ポールミルで粉砕されたセルローズ、PFIミルで粉砕されたセルローズおよび均質化前の亜硫酸パルプの各試料のセルラーゼ反応の実験も行なった。前記Solka-Flocはポールミルで粉砕した乾燥パルプで作った微粉砕セルローズ粉末に対する商標である。PFIミルで粉砕したセルローズは12,500回転でCSF10.0に粉砕したものであって、均質化値を10回通過させた微小繊維状セルローズのCSFと同一である。

各試料(0.5000 ϕ O.D.)をフラスコ中に入れてこれに50 μ のアセート緩和解を加えた。これに0.0800 ϕ のセルラーゼ酵素を加えた。このフラスコを37 \pm 1℃の定温シェーカー浴中に入れた。70~170時間後にこれを焼結ガラスで濾過し、濾過したものの遊離糖分をクロマトグラフ法により分析した。その結果僅小のグルコースが検出された。cucuo I.V.(固

34

有粘性)とセルラーゼの実験結果が第8表に示されている。

第 8 表

セルローズ試料	通過回数	cunao I.V. (dL/g)	セルラーゼにより生成 されたグルコース (mg/50ml)	
			70時間	170時間
供試パルプ	0	8.83	37.5	41.0
微小繊維状セルローズ	5	8.45	77.0	107
	10	8.15	92.5	157
微小晶質セルローズ	-	1.16	15	18.5
ボールミルによるセルローズ	-	4.08	36	47
PFIミルによるセルローズ	-	8.44	66	91

微小晶質およびボールミルによる試料はその粒子の大きさが小さく且つI.V.が低いにも拘らず、これらのものは何れも微小繊維状セルローズの何れよりも反応性が小であり、且つ生成されるグルコースは何れも10回通過の微小繊維状セルローズから生成されたグルコースの1/3以下であった。またPFIミルによる試料はそのCSF値が微小繊維状セルローズと同一である場

35

第 9 表

試料番号	添加した微小繊維状 セルローズ(%)	シート重量 (%)	ドライullen Burst (kPa)
1(供試)	0	1.21	56
2	20	1.14	99
3	40	1.02	104
4	60	0.82	64

実施例 16

1/2に切断したレーヨンを用いて一組の不織シートを作った。これに実施例15のものと同一の20%、40%および60%の水溶性微小繊維状セルローズを添加したところ次のような結果が得られた。

第 10 表

試料番号	添加した微小繊維状 セルローズ(%)	シート重量 (%)	ELB [*]	ドライullen Burst (kPa)
1(供試)	0	結束力不十分		
2	20	0.64	53	129
3	40	0.70	60	180
4	60	0.68	57	116

(^{*} ELB = Elrepho Brightness の略)

37

合でもその目の粗さは微小繊維状セルローズの目の粗さより小さく、且つその生成されるグルコースは10回通過の微小繊維状セルローズから生成されたグルコースの約60%に過ぎなかった。

実施例 15

本発明による微小繊維状セルローズは紙シートの強さを増すために用いられる。予め加水分解したクラフトパルプを0.125時のスクリーンサイズに切断し、且つ均質化装置を8000 psiの圧力で5回通過させた2%のクラフトパルプ水溶性スラリーから微小繊維状セルローズを作った。紙シートの全重量の20%、40%および60%の微小繊維状セルローズを予め加水分解された未粉砕クラフトパルプに添加して混合器中で15秒間に亘り分散させた。このスラリーからTAPPI法7504により1.25%のハンドシートを生成させた。これにより得られたハンドシートは下記に示す特性を備えた。

36

これらの実験結果から本発明による微小繊維状セルローズは紙および不織布に対する結合材として有用であることがわかる。その添加量は広範囲に変えることができるが、通常は紙又は不織布の重量の0.5%~40%の微小繊維状セルローズを添加すればよい。

以上是本発明の実施例について説明したが、本発明は以上の実施例に限定することなく種々変更を加え得ること勿論である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の方法を実施するのに適用される装置の概略断面図、

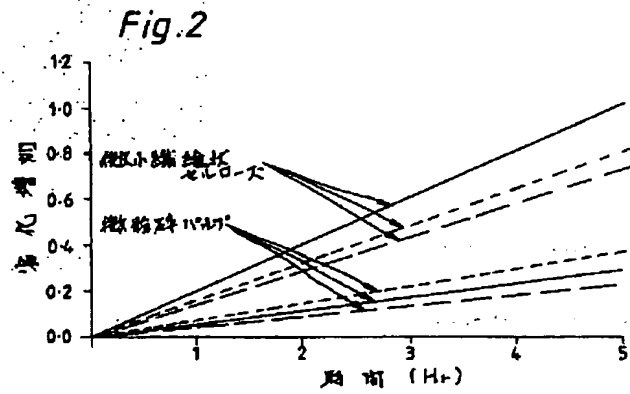
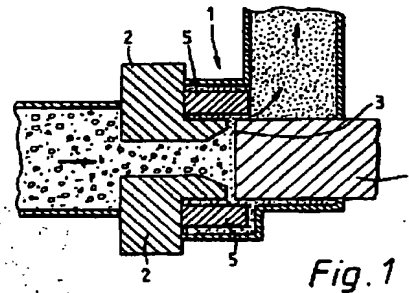
第2図は本発明による微小繊維状セルローズと微粉砕パルプとの酸による加水分解に対する劣化増加率の比較を示す図、

第3図乃至第5図はそれぞれ顕微鏡写真であって、第3図は未処理パルプ繊維、第4図および第5図はそれぞれ均質化装置を5回および20回通過後の微小繊維状セルローズのものを示す。

38

1 ... 弁装置、2 ... 弁座、3 ... 小径オリフィス、
4 ... 弁、5 ... 嵌込リング。

出願人代理人 弁通士 鈴 江 武 彦



39



FIG. 3



FIG. 4



FIG. 5

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USP 10)